

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

平2-255752

⑤ Int. Cl.⁵C 08 L 29/02
23/26
33/08
33/12

識別記号

LGM
LDM
LJD
LJD

庁内整理番号

6904-4J
7107-4J
6779-4J
6779-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)10月16日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 組成物

⑰ 特 願 平1-80112

⑱ 出 願 平1(1989)3月29日

⑲ 発 明 者 山 本 欣 生 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 発 明 者 森 谷 東 平 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑲ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) エチレン含有量20～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)および脱臭剤(B)を含む組成物。
- (2) エチレン含有量20～50モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)、脱臭剤(B)および酢酸ビニル、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一成分を2～25モル%含有するエチレン系共重合樹脂(C)を含む組成物。
- (3) (A)と(C)の合計量に対し、(C)を5～40重量%含む、請求項2記載の組成物。
- (4) 脱臭剤が、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、鉄(Ⅱ)化合物および有機酸から選ばれる化合物の一種または複数種の組成物である請求項1～3のいずれかの項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は、極めて優れた臭気バリアー性を示す組成物に関する。

B. 従来技術

臭気物質に対してバリアー性の要求されるプラスチックフィルムとしては、人工肛門バッグ用フィルム、生ごみ他の悪臭廃棄物フィルム、魚介類、果実、野菜等の保存包装用フィルムなどが挙げられる。

従来、人工肛門バッグ用フィルムは低密度ポリエチレン、軟質ポリ塩化ビニル等の単層フィルムが用いられてきた。しかし、ポリエチレン、軟質塩化ビニル等の単層フィルムでは臭気バリアー性が十分ではなく、装着中に内容物の臭気が外部に漏れ、本人に不快感を与える。このため内容物の臭気を外部へ漏らさない臭気バリアー性のあるフィルムが望まれている。そこで臭気バリアー性のあるエチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)あるいはポリ塩化ビニリデン系

樹脂をバリアー層とした多層フィルムを使用することが提案されている。EVOHをバリアー層として人工肛門バッグに使用する方法は実開昭60-175248に見られるがEVOHはアンモニアなど低分子アミン類に対するバリアー性がやや不十分であり、現在EVOHを臭気バリアー層とする人工肛門バッグは実用化されていない。ポリ塩化ビニリデン系樹脂を用いる方法は特表昭57-501631、特開昭60-137368に見られるが、現在市販されているポリ塩化ビニリデン系の人工肛門バッグでも臭気バリアー性が十分満足されておらず、臭気バリアー性の改善が求められている。

また、特開昭61-60732および特開昭61-148236には鉄(Ⅱ)化合物及び有機酸からなる組成物(脱臭剤)を含有するプラスチックフィルムについて、特開昭62-86031には有機酸(脱臭剤)を含有する樹脂成形物について、特開昭62-235363、特開昭62-235364、特開昭62-235365には亜鉛化合物と有機酸からなる組成物(脱臭剤)を含有する樹脂組成物について記載されている。

な臭気に対して高いバリアー性を有する画期的な新素材である。

本発明の組成物よりなるフィルムが、かくも優れた臭気バリアー性を有する理由は充分明らかでないが、EVOHと脱臭剤が各種の悪臭成分に対する遮断に相乗的な作用関係を有するものと理解される。

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

本発明において使用されるEVOH(A)は、エチレンと酢酸ビニルの共重合体中の酢酸ビニル単位を加水分解したものであれば任意のものを含むものであるが、本発明の目的に適合するものとして、特にエチレン単位の含有量が20~50モル%、とりわけ27~40モル%、酢酸ビニル単位の酸化度が96%以上、とりわけ99%以上のものが挙げられ、メルトインデックス(190℃、2160g)の値としては0.2~60g/10分の範囲が例示される。また、本発明にいうEVOHは5モル%以下の範囲の共重合モノマーで変性されていてもよく、かかる変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1

しかし脱臭剤が脱臭し得る臭気には限界があり、臭気物質の臭気を完全に遮断することは困難である。また、これまでEVOHと脱臭剤の組み合わせについては全く知られていない。

C. 発明が解決しようとする課題

上述したように、臭気物質に含まれる多くの臭気成分に極めて優れたバリアー性を示す材料、とりわけプラスチックフィルムが望まれていた。

D. 課題を解決するための手段

臭気バリアー層がEVOHのみでは臭気バリアー性が十分でなく、人工肛門バッグ用フィルムとしては十分な臭気バリアー性が得られなかった。しかし意外にもEVOHおよび脱臭剤を含む組成物からなるフィルムは、ほとんどの臭気成分に対して臭気バリアー性が完全となることを見出し、更にこの組成物の層を含むフィルムが、とくに人工肛門バッグ用フィルムとして有用なることを確認して本発明を完成するに至った。このように、EVOHおよび脱臭剤を含む組成物からなるフィルムは、人工肛門バッグ用フィルム以外にも色々

ーヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾール、あるいはその4級化物、N-ビニルピロリドン、N,N-ブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等を例示することができる。

本発明で用いられる脱臭剤(B)としては、各種悪臭成分、とりわけアンモニア、トリメチルアミン、アセトアルデヒド、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル、二硫化メチル、スチレン、フェノール、n-吉草酸、イソ-吉草酸等に対し、脱臭効果のある物質であり、その種類に特に制限はないが、有機酸類、鉄(Ⅱ)化合物、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、鉄(Ⅱ)化合物-有機酸組成物があげられる。またこれらの脱

臭剤は単独で用いることもできるし、また複数種の組成物として用いることもできる。

亜鉛化合物としては、ケイ酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、リン酸亜鉛、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、酢酸亜鉛、シユウ酸亜鉛、クエン酸亜鉛、フマル酸亜鉛、ギ酸亜鉛等があげられる。

またアルミニウム化合物としては、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムなどがあげられる。

またケイ素化合物としては、二酸化ケイ素、オルソリン酸ケイ素、ピロリン酸ケイ素-I型、ピロリン酸ケイ素-II型などのリン酸ケイ素化合物、活性シリカゲルなどが挙げられる。

また鉄(II)化合物としては、2価の鉄イオンを形成するものであれば任意のものが使用できる。例としては硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄などの鉄(II)無機塩、没食子酸第一鉄、リンゴ酸第一鉄、フマル酸第一鉄などの鉄(II)有機塩が挙げられ、このうち硫酸第一鉄、塩化第一鉄が好ましい。

テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、1,3,5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、アゾベンゼンテトラカルボン酸あるいはこれらの無水物が挙げられ、これらの中でベンゼントリカルボン酸、とりわけトリメリット酸が好ましい。

鉄(II)化合物-有機酸組成物に用いられる鉄(II)化合物としては、前記したとおりの水中に溶解して2価の鉄イオンを形成するものであれば任意のものが使用できる。例として硫酸第一鉄、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、臭化第一鉄、ヨウ化第一鉄などの鉄(II)無機塩、没食子酸第一鉄、リンゴ酸第一鉄、フマル酸第一鉄などの鉄(II)有機塩が挙げられ、このうち硫酸第一鉄、塩化第一鉄が好ましい。

鉄(II)化合物-有機酸組成物に用いられる有機

また亜鉛化合物とケイ素化合物の組成物も好適に用いられる。この組成物の具体的な例としては、酸化亜鉛と二酸化ケイ素の比率が重量比で1:5~5:1の範囲からなる、大部分がアモルファスな構造を有している、ケイ酸亜鉛の実質的に無定形微粒子が好ましい。酸化亜鉛と二酸化ケイ素の比率は、好ましくは1:4~4:1の範囲、更に好ましくは1:3~3:1の範囲である。

また亜鉛化合物とアルミニウム化合物の組成物も好適に用いられる。この組成物の具体的な例としては、酸化亜鉛および/または炭酸亜鉛と硫酸アルミニウムおよび/または硫酸アルミニウムカリウムの混合物が好ましく、亜鉛化合物100重量部に対してアルミニウム化合物1~1000重量部、好ましくは30~300重量部の割合で使用する。

また有機酸類としては、炭素数8以上の有機酸、例えば脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ポリカルボン酸、芳香族モノカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸が好ましく、特に芳香族カルボン酸が好ましい。芳香族ポリカルボン酸の例としてはフタル酸、

酸としては水に可溶なものであればよく、例としてはアスコルビン酸、イソアスコルビン酸及びその金属塩などのアスコルビン酸類、クエン酸、イソクエン酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸などのカルボン酸類が挙げられ、このうちL-アスコルビン酸が好ましい。

本発明で用いる鉄(II)化合物-有機酸組成物は、両者が結合していることが好適であり、これは、例えば両成分を一旦混合、溶解した水溶液を噴霧乾燥、凍結乾燥等により乾燥、粉末化して調製できる。鉄(II)化合物と有機酸の成分比率は重量比で1:0.01~1.0の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.02~0.80の範囲である。有機酸成分がアスコルビン酸類の場合は鉄(II)化合物と有機酸の成分比率は重量比で1:0.02~0.30の範囲が好ましく、より好ましくは1:0.02~0.13、特に好ましくは1:0.05~0.13の範囲である。本発明において2種以上の鉄(II)化合物あるいは2種以上の有機酸を併用して用いても差し支えない。また鉄(II)化合物-有機酸組成物には脱臭機能の安定化

剤としてミヨウバンを鉄(Ⅱ)化合物と有機酸の合計量に2~20重量%添加することが好ましい。ミヨウバンとしては特に制限はないが、カリミヨウバン、アンモニアミヨウバン、ナトリウムミヨウバンが好適である。

さらにまた、他の脱臭剤として、亜鉛化合物とポリカルボン酸からなる組成物などの金属化合物を安定化させた組成物、鉄(Ⅲ)-フタロシアニン誘導体などの生体酵素モデル化合物、キリ、ヒイラギ、モクセイ、ツワブキ、フキ、ライラック、シナレンギヨウ、クリ、ハンノキなどの植物の樹木液または抽出成分、ゼオライトなどのアルミノ珪酸塩、セピオライト、シロタイト、バリゴルスカイト、ラフリナイトなどの含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、活性フミンサン、活性アルミナ、活性炭なども使用できる。

前記した脱臭剤の中で酸化亜鉛、硫酸亜鉛などの亜鉛化合物、二酸化ケイ素、オルソリン酸ケイ素などのケイ素化合物、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウムなどのアルミニウム化合物、

また本発明の組成物において、特に柔軟性が要求される場合がある。例えば人工肛門パツグではフィルムが肌に触れた時の不快感がなく、装着中のフィルムの屈曲、擦過による音の発生がなく、他人に装着を気付かれないようなフィルムの要求がある。またフィルムに振動、屈曲がかかる用途では耐ピンホール性のあるフィルムが要求される。このような場合はEVOHに柔軟な樹脂をブレンドしたり、他のモノマーを共重合させ、柔軟性を付与することができる。EVOH(A)に、酢酸ビニル、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一成分単位を2~25モル%含有するエチレン系共重合樹脂(以下ブレンド樹脂と記す)(C)をブレンドすることが柔軟性を向上させることになるので好ましい。ブレンド樹脂のコモノマー含有量が2モル%未満ではEVOHの柔軟化効果に乏しく、25モル%を超えるとEVOHとのブレンドにおいて熱安定性が不良になり、ブレンド層にブツが発生する傾向があるので好ましくない。エチレンと共重合されるアク

リル酸化合物とケイ素化合物の組成物、亜鉛化合物とアルミニウム化合物の組成物、さらには有機酸、鉄(Ⅱ)化合物-有機酸組成物が特に好ましい。

脱臭剤の含有量は、配合する樹脂(EVOH、またはEVOHの他の樹脂とのブレンド)に対して0.1重量%以上、好適には0.2~50重量%、さらに好適には0.5~10重量%である。0.1重量%未満では、EVOHとの組合せによる臭気バリアー性の相乗効果が不充分となる。

本発明においてEVOH脱臭剤の組成物を得る方法としては、パンバリーミキサー、短軸あるいは二軸スクリュウ押出機、ブラベンダーブラストグラフ等を用いてあらかじめEVOHにブレンドする方法、直接各種成形機に供給して成形機で混練しながら成形する方法、一旦押出機で高濃度のマスターベレットを作製し、1/10程度に希釈したものを熔融押出成形を行なう方法、さらにはEVOHの溶液に脱臭剤(とくに脱臭剤の微粉末)を混合後、キャスト法によつて製膜する方法などがあげられる。

リル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸エイコシルなどが挙げられるが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好適であり、特にアクリル酸エチルが好適である。また、エチレンと共重合されるメタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸エイコシルなどが挙げられるが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが好適であり、特にメタクリル酸メチルが好適である。これらのコモノマーは2種以上を用いることもできる。また前記以外の第3コモノマーを使用することは、柔軟性が阻害されないかぎり自由である。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはエチレン-メタクリル酸エステル共重合体を二種以上同時にEVOH

にブレンドしても差し支えない。EVOH(A)とブレンド樹脂(C)のブレンド率は任意に設定できるが、EVOHが多いほど臭気バリアー性、ガスバリアー性が良好になり、ブレンド樹脂が多くなるほど柔軟性が良好になる。臭気バリアー性、ガスバリアー性と柔軟性の両面がバランスよく兼ね備えた好ましい組成は(A)と(C)の合計量に対しEVOH(A)が60～95重量%、ブレンド樹脂(C)が40～5重量%の範囲である。さらに好ましくはEVOH(A)が65～80重量%、ブレンド樹脂(C)が35～20重量%の範囲である。EVOHとブレンド樹脂のブレンド方法は、パンバリーミキサー、単軸あるいは二軸スクリュウ押出機、ブラベンダーブラストグラフ等を用いる方法があるが、各成分を直接各種成形機に供給して成形機で混練しながら成形加工してもよい。またこれらを混練する際、他の添加剤(各種樹脂、熱安定化剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤等)を本発明の作用効果が阻害されない範囲内で使用することは自由である。熱安定化剤としては、ハイドロタルサイト系化合物、

金属石けん、鉛塩系化合物、有機錫系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、スルフィド系化合物、ホスファイト系化合物が用いられるが、ハイドロタルサイト系化合物が特に有効である。このような添加剤はEVOHを単独で用いる場合にも配合できるし、さらに他の層を構成する素材にも配合できる。

本発明の組成物は、該組成物を単層とするフィルムとして使用されることもあるが、該組成物層の片面または両面に保護層を設けた多層構造体(例フィルム)として使用されることが多いし、好ましい。ここで保護層とは、EVOH層に高度な臭気バリアー性を付与し、さらにより優れた強度、柔軟性、さらにはより優れた耐湿性、ヒートシール性を付与するものであり、その保護材としては熱可塑性樹脂、とくに疎水性熱可塑性樹脂、紙、不織布、布などがあげられる。

ところで熱可塑性樹脂としては、特に制限はないが、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エ

チレン-プロピレン共重合体、ポリブテンなどのポリオレフィンや、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマーなどのオレフィンを主体とする共重合体などのヒートシール性の良好な熱可塑性樹脂が好ましく、他にポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなども例として挙げられる。なおガスバリアー性樹脂としてポリエチレンテレフタレート、ポリアミドを使用する場合は熱可塑性樹脂として、ポリエチレンテレフタレートやポリアミドと特性の異なる、たとえばヒートシール性のより優れた、または柔軟性のより優れた素材を選ぶことが好ましい。

柔軟性の要求される人工肛門パツグなどに使用する場合は、先に述べたようにガスバリアー性樹脂にブレンド樹脂を配合して柔軟性を付与するとともに、保護層として、20℃でのヤング率が2.5 kg/mm²以下、とりわけ0.1～2 kg/mm²の範囲の熱可塑性樹脂層が好ましい。ここで保護層のヤング率

とは、保護層を形成する樹脂の単層フィルムのヤング率をいう。上述した物性を与える樹脂としては低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはエチレン-メタクリル酸エステル共重合体などが挙げられ、とりわけ酢酸ビニル含量5～45重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル含量5～45重量%のエチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはメタクリル酸エステル含量5～45重量%のエチレン-メタクリル酸エステル共重合体が好ましく、より好ましくは酢酸ビニル含量が10～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル含量が10～30重量%のエチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはメタクリル酸エステル含量が10～30重量%のエチレン-メタクリル酸エステル共重合体である。これらの樹脂にはポリオレフィン用のスリツブ剤、プロツキング防止剤を必要に応じて添加できる。エチレン-酢酸ビニル共重合体、

エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはエチレン-メタクリル酸エステル共重合体の酢酸エステル成分、アクリル酸エステル成分またはメタクリル酸エステル成分が5重量%未満では多層フィルムの柔軟性がやや劣り、45重量%を超えると表面のスリツプ性が不良になり、スリツプ剤、ブロッキング防止剤の添加によっても満足なスリツプ性が得られない。

層構成としては、保護層をP、EVOH組成物をG、脱臭剤をDとすると、P/D含有G、P/D含有G/P、D含有G/D含有G、D含有P/D含有G/P、D含有P/D含有G/D含有Pなどがあげられる。さらに各層間には後述する接着性樹脂を適宜設けることもできる。

本発明の組成物からなるフィルム、さらには多層構造体(フィルム)の厚さは特に制限はないが、通常EVOH組成物層が3~50 μ 、好ましくは5~30 μ 、保護層、とくに脱臭剤を含有する保護層が5~300 μ 、好ましくは5~150 μ 、全体の厚さは20~500 μ 、好ましくは60~200 μ である。

く、両層のいずれか、または両層に配合することも可能である。

以下実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

E. 実施例

実施例 I

エチレン含量が32モル%、ケン化度が99%、190℃、2160g荷重の条件下でASTM D 1238 65Tに準じて測定したメルトインデックス(以下MIと記す)が4.5g/10分のEVOHをn-プロパノール/水=65/35(重量比)の溶媒に20℃で溶解した。

次にアモルファス構造を有するケイ酸亜鉛(酸化亜鉛と二酸化ケイ素の重量比が1:3で粒子径が平均5ミクロン以下)の微粉末を、溶解樹脂(EVOH)に対して3重量%になるように上記溶液に加え、激しく攪拌混合した後、キャスト法により厚さ10 μ のEVOHの単層フィルムを得た。

次に1軸押出機により得た厚さ30 μ の酢酸ビニル含量28重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体

本発明の組成物を使用して多層構造体を得る方法としては、共押出法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法、サンドラミネーション法などが挙げられる。

多層構造体を得る際、EVOH組成物層と保護層の層間接着力が十分でない場合には接着剤の使用あるいは接着性樹脂層を設けることが好ましい。接着性樹脂としては実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく特に限定されないが、共押出法においてはポリオレフィン系重合体、たとえばポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含量45重量%以下)、エチレン-アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル共重合体(アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル含量45重量%以下)にエチレン性不飽和カルボン酸またはその無水物を化学的に(たとえば付加反応、グラフト反応により)結合させて得られる変性ポリオレフィン系共重合体が好ましく用いられる。これらの接着性樹脂は層間に設けるのではな

フィルムを2液硬化型ポリエステル系接着剤を用いてドライラミネーション法により上記EVOHのフィルムの両側に配することにより多層フィルムを得た。

得られた多層フィルムについて膜面、酸素ガス透過量(OTR)、臭気バリアー性、柔軟性、装着感、ノイズ性の評価を以下に行なった。酸素ガス透過量の測定はModern Control社製のOX-TRAN 10-50Aを使用し、20℃、相対湿度65%にて測定した。また臭気透過性、柔軟性、装着感、ノイズ性の評価は、140mm×300mmの該積層フィルムを2枚重ね、140mmの一辺と300mmの二辺を幅5mmで熱シールした袋を用いた。臭気透過性の評価は20℃、相対湿度65%にコントロールした部屋で袋の中に臭気物質を入れ熱シールにより袋を密閉した後、内容量500mlの広口ビンに袋を入れ栓をし20℃、相対湿度65%の状態で24時間放置した後の広口ビン内の臭気を官能検査により5点法により評価した。臭気物質としてはlgのスカトール及び25%のアンモニア水溶液5ccを用いた。

また柔軟性、装着感、ノイズ性は実際に袋を腹部に装着し、以下のように5点法で評価した。

項目	5 点	～	3 点	～	1 点
臭気透過性	全く臭わない		やや臭う		臭う
柔軟性	極めてしなやか		しなやか		固い
装着感	違和感小		やや違和感がある		気持ち悪い
ノイズ	ほとんどしない		す		非常に大きい

表1に評価結果を示したようにこのフィルムは膜面、臭気バリアー性とも非常に良好であった。

実施例 2

実施例1においてケイ酸亜鉛微粉末にかえて酸化亜鉛とミヨウバン5:1(重量比)からなる微粉末(粒子径が平均10ミクロン以下)を使用した以外は実施例1と同様にしてキャスト法により厚さ10μのEVOHの単層フィルムを得、このEVOHフィルムの両側にエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムを、2液硬化型ポリエステル系接着剤を用いて積層し、多層フィルムを得た。得られた多層フィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。表1に評価結果を示したように、この

%の無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる接着性樹脂層を介して配された全層70μの多層フィルムを、3基の押出機、3種5層用多層ダイヘッドを用いて共押出法により得た。中間層の組成物としてはあらかじめ押出機によりブレンドしたペレットを用いた。

得られた多層フィルムについて実施例1と同様の評価を行なった。表1に評価結果を示したようにこのフィルムは膜面、臭気バリアー性が非常に良好であり、さらに柔軟性、装着感、ノイズ性も良好であった。

比較例 1

10μのポリ塩化ビニリデン系フィルムを1軸押出機により得た中間層としてこのフィルムを使用した以外は実施例1と同様にしてドライラミネーション法により3種5層の多層フィルムを得た。得られたフィルムについて実施例1と同様の評価を実施した。表1に評価結果を示したようにこのフィルムは臭気バリアー性が不十分であった。

比較例 2

フィルムは膜面、臭気バリアー性が非常に良好であり、さらに柔軟性、装着感、ノイズ性も良好であった。

実施例 3

酢酸ビニル単位の含量が28重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体70重量部とアモルファス構造のケイ酸亜鉛(酸化亜鉛と二酸化ケイ素の重量比が1:3で、粒子径が平均5ミクロン以下の微粉末)30重量部を2軸押出機によりペレット化し、ケイ酸亜鉛のマスターペレットを得た。

エチレン含量が32モル%、ケン化度が99%、MIが4.5g/10分のEVOH70重量部とエチレン含量が89モル%、酢酸ビニル含量が11モル%、MIが6.0g/10分のエチレン-酢酸ビニル共重合体20重量部さらに前記ケイ酸亜鉛のマスターペレット10重量部のブレンド物からなる、厚さ10μの中間層と該中間層の両側に厚さ各25μの、酢酸ビニル含量28重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体よりなる表面層を有し、各層間に厚さ5μの酢酸ビニル含量20重量%、無水マレイン酸含量0.5重量

実施例1で用いたEVOHの単層フィルム(脱臭剤含有せず)を1軸押出機により得た。中間層としてこのフィルムを使用した以外は実施例1と同様にしてドライラミネーション法により3種5層の多層フィルムを得た。

得られたフィルムについて実施例1と同様の評価を実施した。表1に評価結果を示したようにこのフィルムは臭気バリアー性が不十分であった。

比較例 3

酢酸ビニル含量が28重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いて厚さ70μの単層フィルムを1軸押出機により得た。得られたフィルムについて実施例1と同様の評価を実施した。表1に評価結果を示したようにこのフィルムは臭気バリアー性が不良であった。

以下余白

表 1

評価 例	フィルム 膜面	OTR cc m ² ·day·atm	実 用 性 能	
			臭気透過性 ストール 7%以下	柔軟性 装着感 ノイズ
実施例1	良好	0.7	5	5
" 2	"	0.7	5	5
" 3	"	0.9	5	5
比較例1	"	6.2	2	2
" 2	"	0.9	5	1
" 3	"	2000以上	1	1

F. 発明の効果

本発明の組成物から得られるフィルム、とりわけ多層フィルムは、臭気物質に対して極めて優れたバリアー性を示し、とりわけ人工肛門バッグ用フィルムとして有用であり、さらに生ごみ他の悪臭廃棄物用材料、魚介類、果実、野菜等の保存包装用材料、遺体包装用材料などの臭気バリアー性材料として利用できる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅

(54) ANTISTATIC FLUORORESIN COMPOSITION

(11) 2-255751 (A) (43) 16.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-79437 (22) 30.3.1989
 (71) DAIKIN IND LTD(1) (72) KOZO ASANO(4)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L27/12, C08K3/22, C09K3/16

PURPOSE: To provide an antistatic fluoro-resin composition composed of an electrically conductive fibrous titanium oxide, zinc oxide and a fluoro-resin, having excellent antistaticity and white color, resistant to discoloration after baking and exhibiting excellent mechanical strength, especially compressive strength.

CONSTITUTION: The objective antistatic fluoro-resin composition is composed of (A) 6-25wt.% (preferably 8-15wt.%) of electrically conductive fibrous titanium oxide having a major axis diameter of 1-50 μ m (preferably 3-6 μ m), a minor axis diameter of 0.01-1 μ m (preferably 0.05-0.1 μ m) and an aspect ratio (major axis/minor axis) of ≥ 2 and produced by coating the surface of titanium oxide fiber with an electrically conductive substance such as electrically conductive tin oxide, (B) 0.1-25wt.% (preferably 1-15wt.%) of zinc oxide powder having particle diameter of 0.01-100 μ m (preferably 0.1-5 μ m) and (C) the remaining part of a fluoro-resin (e.g. polytetrafluoroethylene or polychlorotrifluoroethylene).

(54) COMPOSITION

(11) 2-255752 (A) (43) 16.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-80112 (22) 29.3.1989
 (71) KURARAY CO LTD (72) YOSHIO YAMAMOTO(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L29/02, C08L23/26, C08L33/08, C08L33/12

PURPOSE: To provide a composition containing an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a deodorizing agent, having extremely excellent odor-barrierness and useful especially as a film for artificial anus bag.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) an ethylene-vinyl alcohol copolymer having an ethylene unit content of 20-50mol% (preferably 27-40mol%), a saponification degree of vinyl acetate unit of $\geq 96\%$ and a melt index of 0.2-60g/10min (190°C, 2,160g) or a blend of the copolymer and another resin with (B) ≥ 0.1 wt.% of a deodorizing agent selected from Zn compound, Al compound, Si compound, Fe(II) compound and organic acid, preferably zinc silicate, etc., having amorphous structure and, as necessary, (C) 5-40wt.% (based on A+C) of an ethylenic copolymer resin containing 2-25mol% of a component selected from vinyl acetate and (meth) acrylic acid ester.

(54) ACRYLIC RESIN COMPOSITION

(11) 2-255753 (A) (43) 16.10.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-74898 (22) 29.3.1989
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) YOSHIO SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L33/00//C08L33/00, C08L79/08

PURPOSE: To provide an acrylic resin composition containing an acrylic resin and a specific polyamideimide elastomer, having excellent permanent antistaticity and transparency and producible at a low cost.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) 70-97wt.% of an acrylic resin, (B) 30-3wt.% of a polyamideimide elastomer having a relative viscosity (30°C) of ≥ 1.5 and composed of (B₁) caprolactam, (B₂) one or more kinds of aromatic tricarboxylic acid (anhydride) or aromatic tetracarboxylic acid (anhydride) capable of forming imide ring and (B₃) 40-85wt.% (preferably 65-85wt.%) of a polyoxyalkylene glycol containing ≥ 50 wt.% of polyoxyethylene glycol and, as necessary, (C) 0.01-10 pts. (based on 100 pts. of A+B) of one or more kinds of components selected from aromatic sulfonic acid, alkylsulfonic acid and their alkali metal or alkaline-earth metal salt, etc.